

УДК 541.64:54-142

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА И ТЕЧЕНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНОВ  
И ПОЛИИЗОПРЕНОВ**

*Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский,  
Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная,  
В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, В. П. Юдин*

Разнообразные проявления механических свойств полимеров, находящихся в текучем состоянии, связаны прежде всего со спецификой их релаксационных спектров и общим характером влияния скорости деформирования на релаксационные свойства материала. Поэтому такие явления как аномалия вязкости, нарушение устойчивого течения и комплекс вязкоупругих свойств должны рассматриваться во взаимной связи. При этом особое значение имеет проведение исследования на полимерах с очень узкими молекулярно-весовыми распределениями (МВР) (в идеале на монодисперсных образцах), поскольку это позволяет исключить влияние пластифицирующего действия низкомолекулярных фракций и сильное влияние на релаксационный спектр высокомолекулярных фракций, особенно резко сказывающееся на важном диапазоне больших значений времени релаксации.

Цель данной работы — проведение систематических исследований разнообразных проявлений вязкоупругих свойств серий полибутадиенов (ПБ) и полиизопренов (ПИ), способных к течению, с тем, чтобы установить, какие специфические явления связаны с наиболее характерными для полимеров эффектами, наблюдаемыми при их деформировании в различных режимах.

Описываемые и обсуждаемые экспериментальные результаты получены при исследовании реологических свойств полимеров, синтезированных методом анионной полимеризации на бутиллитиевом катализаторе (табл. 1). Опыты проводили по двум

Таблица 1  
Характеристика исследованных полимеров

Полимеры	$M_{[n]} \cdot 10^{-8}$	$M_w/M_n$	Микроструктура, %			
			цис-1,4	транс-1,4	1,2-	3,4-
ПБ-1	0,38	1,22	45,0	45,0	10,0	—
ПБ-2	0,67	1,20	44,5	41,5	14,0	—
ПБ-3	1,02	1,10	44,0	42,0	14,0	—
ПБ-4	1,51	1,10	47,2	44,0	8,8	—
ПБ-5	2,04	1,10	45,3	45,7	9,0	—
ПБ-6	2,40	1,10	45,2	45,6	9,2	—
ПБ-7	3,20	1,10	45,0	46,0	9,0	—
ПБ-8	5,80	1,11	51,5	38,5	10,0	—
ПИ-1	1,06	2,03	72	20,8	—	6,2
ПИ-2	1,48	1,61	72	20,8	—	6,2
ПИ-3	2,82	1,14	70	25,0	—	5
ПИ-4	3,55	1,14	80,5	13,5	—	5,8
ПИ-5	3,80	1,10	79,0	15,2	—	6,0
ПИ-6	4,22	1,05	70,0	25,0	—	5,0
ПИ-7	5,75	1,02	69,0	25,0	—	6,0
ПИ-8	6,02	1,10	80,5	13,5	—	6,0

схемам деформирования — в условиях продавливания через капилляр при заданном постоянном давлении или скорости движения плунжера, а также при гармонических колебаниях с малыми амплитудами в условиях применимости теории линейной вязкоупругости. Последнее позволило найти релаксационный спектр исследованных полимеров с неизменной деформированной структурой.

## Результаты и их обсуждение

Измерения динамических свойств ПБ и ПИ проводили с помощью торсионного маятника [1], модель ТМ-I, при частотах  $\omega$  от 0,1 до 3 гц и 20—80°. Образцы ПБ-3 и ПБ-8 исследовали в работе [2]. В области частот от 3 до 185 гц все образцы были испытаны на приборе «Динатрон» [3]. В этой же области частот ранее [4] ряд образцов ПБ был испытан на виброреометре [5]. При частотах выше 200 гц образцы ПБ-3 и ПБ-8 исследовали на частотном реометре [6].

Весь комплекс примененных методов и обобщение полученных экспериментальных данных с помощью метода температурно-частотной суперпозиции позволили построить частотные зависимости модуля упругости  $G'(\omega)$  и модуля потерь  $G''(\omega)$ , отнесенные к 22°. Эти экспериментальные результаты \* представлены на рис. 1, частоты на этом рисунке выражены в  $\text{сек}^{-1}$  и нормированы по температурному коэффициенту приведения  $a_t$ . Важной отличительной особенностью полученных зависимостей  $G'(\omega)$  является наличие четко выраженного плато высокозластичности, высота которого практически не зависит от молекулярного веса, тогда как протяженность плато по частотной оси зависит от молекулярного веса в очень сильной степени. Существенно также наличие максимумов на зависимостях  $G''(\omega)$ , высота которых также не зависит от молекулярного веса. Эти особенности функций  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  специфичны для полимеров с узкими МВР (ср. с экспериментальными результатами, представленными в работах [7—9]), поскольку наличие широкого распределения приводит к тому, что плато на зависимости  $G'(\omega)$  перестает быть горизонтальным, а максимумы на зависимости  $G''(\omega)$  размыкаются на широкую область частот и становятся невыразительными.

Измеренные зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  охватывают в основном две области физического состояния полимеров: область вязкого течения, отвечающую низким частотам, при которых компоненты модуля довольно резко возрастают с повышением частоты, и область высокозластического состояния, в которой наблюдается неизменность значений  $G'$  и снижение  $G''$ . С увеличением молекулярного веса переход из текущего в высокозластическое состояние сдвигается в сторону низких частот.

В области плато скорость релаксационных процессов мала по сравнению с частотой внешних воздействий, и полимер ведет себя как «квазиструктурированная» система, ибо флуктуационные узлы физических связей в этом случае оказываются квазистабильными и вследствие этого по своему влиянию на свойства материала аналогичны узлам химических связей в резине.

**Течение ПБ и ПИ.** Измерения вязкостных свойств при непрерывном сдвиговом деформировании проводили методами капиллярной вискозиметрии. При заданном постоянном давлении на вискозиметре КВПД [10] измеряли объемный расход, а при заданной постоянной скорости движения поршня в цилиндре вискозиметра — давление в материале с помощью тензометрического датчика мембранныго типа.

Основные экспериментальные результаты показаны на рис. 2, построенном в координатах  $4Q/\pi R^3 - \Delta P R / 2L = \tau$ , где  $Q$  — объемный расход,  $\Delta P$  — перепад давления,  $R$  — радиус и  $L$  — длина капилляра.

Из рис. 2 видно влияние молекулярного веса на характер зависимости объемного расхода от давления; аналогичные данные, показывающие влияние температуры, показаны на рис. 3.

\* Все экспериментальные результаты на этом рисунке и далее везде выражены в системе CGS.

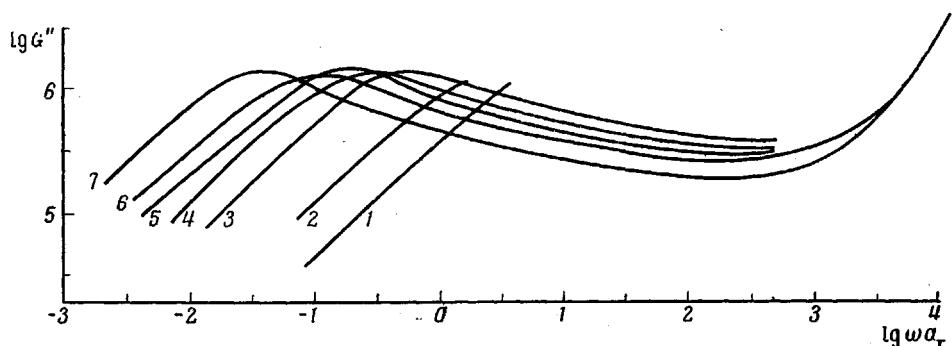
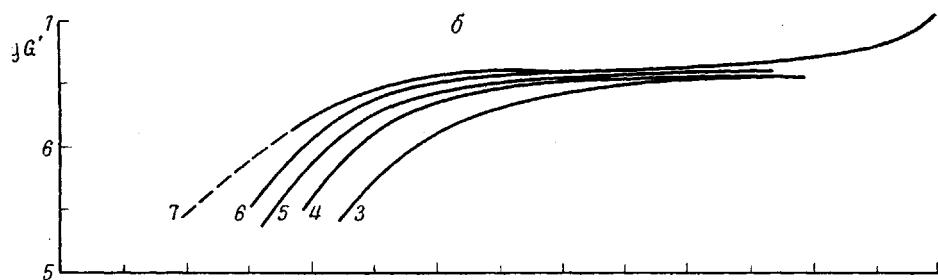
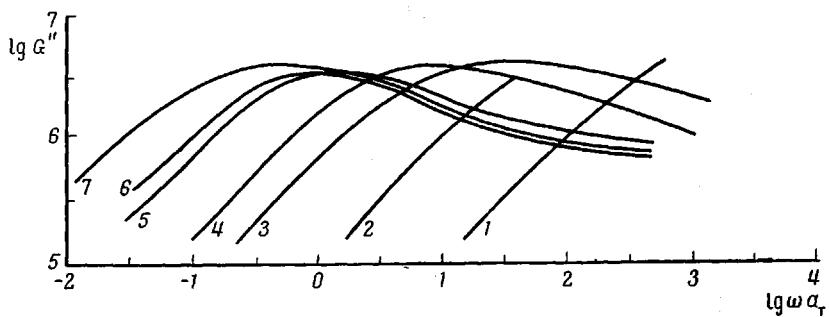
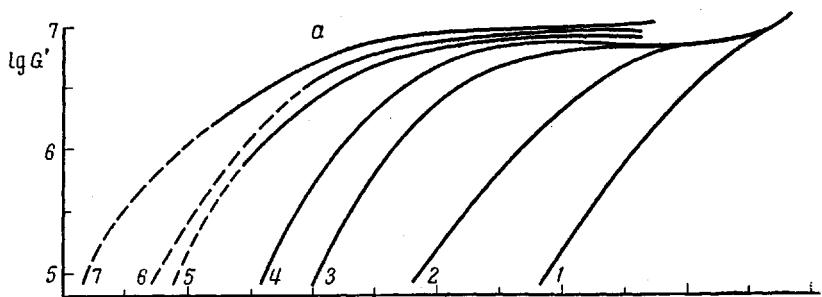


Рис. 1. Частотные зависимости  $G'$  и  $G''$  ПБ (а) и ПИ (б). Здесь и на рис. 2, 3, 5—7 цифры у кривых соответствуют обозначениям полимеров в табл. 1

Эти рисунки позволяют установить следующие особенности реологических свойств исследованных полимеров: существование чрезвычайно затянутой области ньютоновского течения и переход от области постоянной вязкости практически сразу к вертикальным ветвям кривых течения (рис. 2 и 3), что соответствует «срыву» — скачкообразному росту объемного расхода при малом повышении давления. Очень незначительной

областью аномально вязкого течения, связывающей ньютоновские ветви и вертикальные участки наблюдаемых зависимостей, здесь можно пренебречь. Таким образом, можно полагать, что для исследованных полимеров высоких молекулярных весов вообще не характерен эффект аномалии

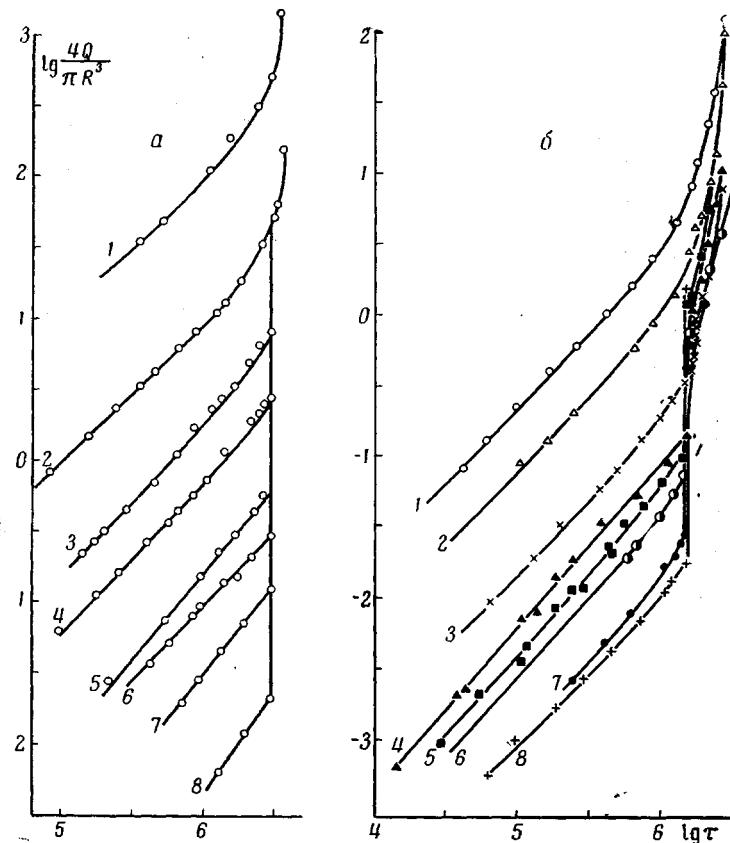


Рис. 2. Зависимость объемного расхода от перепада давления (нормированных по размерам капилляра) при продавливании ПБ (а) и ПИ (б) через капилляр с  $R = 0,48$  мм и  $L = 24,8$  мм

вязкости в обычном смысле этого понятия как плавное уменьшение эффективной вязкости при возрастании скорости сдвига. Напротив, даже наиболее высокомолекулярные полимеры ведут себя как ньютоновские жидкости вплоть до очень высоких напряжений сдвига. При достижении критического напряжения  $\tau_c$ , не зависящего от молекулярного веса полимера и температуры, картина резко меняется и на зависимости объемного расхода от давления возникает разрыв. Вопрос о физической природе этого явления будет рассмотрен ниже; здесь же пока укажем, что переход от нижних ветвей на рис. 2 и 3 к вертикальным участкам — срывам — отвечает прекращению устойчивого течения.

Рассмотрим более детально влияние молекулярного веса на вязкостные свойства исследованных полимеров.

Зависимость начальной ньютоновской вязкости  $\eta_0$  ПБ и ПИ от молекулярного веса при  $22^\circ$  (рис. 4), измеренная непосредственно по данным капиллярной вискозиметрии, описывается формулой

$$\eta_0 = B \cdot M^\alpha, \quad (1)$$

где  $B$  при  $22^\circ$  для ПБ равна  $2 \cdot 10^{-12}$ , для ПИ —  $1 \cdot 10^{-11}$ , а  $\alpha = 3,5$  и  $3,3$  соответственно.

Таким образом, наблюдаемые зависимости  $\eta_0(M)$  описываются хорошо известным эмпирическим законом [11].

Значения  $\eta_0$  могут быть рассчитаны по результатам измерения динамических свойств исследовавшихся образцов. Величина  $\eta_0$  может быть получена, во-первых, как угловой коэффициент зависимости  $G''(\omega)$  в области низких частот, где  $G'' \sim \omega$  и, во-вторых, как первый момент релаксационного спектра

$$\eta_0 = \int_0^{\theta_0^{\max}} H(\ln \theta) \theta d \ln \theta, \quad (2)$$

где  $\theta$  — текущее время релаксации, а  $\theta_0^{\max}$  — наибольшее время релаксации, определяющее границу длинновременной части релаксационного спектра  $H(\ln \theta)$ .

Значения  $\eta_0$ , найденные первым методом, очень хорошо согласуются с результатами непосредственных измерений вязкости. Это, в частности, свидетельствует о том, что в области низких частот — скоростей сдвига выполняется известное правило корреляции  $\tau(\dot{\gamma}) = G''(\omega)$  или  $\eta_0 = \eta' = G''/\omega$  при условии  $\omega = \dot{\gamma}$  ( $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига).

Это правило является частным случаем более общих корреляций, установленных для различных полимерных систем [12], применительно к области ньютоновского течения и начальной области зависимости  $G''(\omega)$ , когда выполняются линейные соотношения между рассматриваемыми функциями  $\tau \sim \dot{\gamma}$  и  $G'' \sim \omega$ .

Что касается оценки  $\eta_0$  по формуле (2), то такая оценка требует определения верхней границы спектра — величины  $\theta_0^{\max}$ . Очевидно, что при надлежащем ее выборе формула (2) всегда может быть удовлетворена. Однако определение величины  $\theta_0^{\max}$  по спектральной функции не вполне однозначно из-за трудности достоверного измерения спектра в области малых значений спектральной функции.

Однако можно утверждать, что длинновременная часть релаксационного спектра смещается с изменением молекулярного веса пропорционально молекулярному весу в степени  $\alpha$  (где для ПБ и ПИ  $\alpha = 3,5$  и  $3,3$  соответственно), поскольку таким законом определяется смещение функции  $G''(\omega)$  в зависимости от молекулярного веса. При этом коротковременная граница плато высокоэластичности не зависит от молекулярного веса и остается одной и той же для различных полимеров. Отсюда следует, что протяженность плато высокоэластичности по частотной шкале  $\Delta \lg \omega_n$  должна изменяться с молекулярным весом также как вязкость

$$\Delta \lg \omega_n \sim M^\alpha \quad (3)$$

Если для исследованных серий ПБ и ПИ за границу области высокоэластического состояния со стороны коротких времен релаксации условно принять частоту  $\lg \omega = 4$ , то при этом получаются зависимости  $\Delta \lg \omega_n$  от

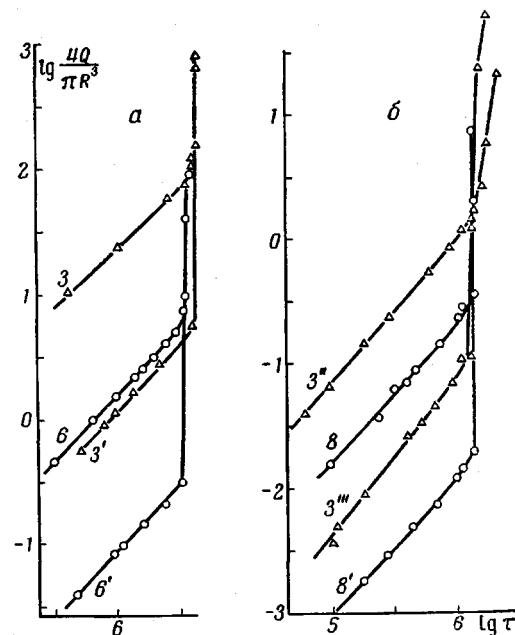


Рис. 3. Зависимость объемного расхода от перепада давления для ПБ (а) и ПИ (б) при 100 (3, 3'); 70 (3'', 8) и 22° (6, 6', 3''', 8')

молекулярного веса (рис. 4), параллельные соответствующим зависимостям  $\eta_0(M)$ .

С возрастанием молекулярного веса столь же закономерно изменяется и максимальная скорость сдвига  $\dot{\gamma}_c$ , отвечающая критическому напряжению срыва  $\tau_c$ . Действительно, поскольку  $\tau_c = \text{const}$ , а вплоть до точки срыва аномалей вязкости можно пренебречь

$$\dot{\gamma}_c = \frac{\tau_c}{\eta_0} = \frac{\tau_c}{B \cdot M^\alpha} \sim M^{-\alpha}$$

и значит зависимость  $\dot{\gamma}_c^{-1}$  от молекулярного веса описывается законом  $\dot{\gamma}_c^{-1} \sim M^\alpha$ , что также представлено на рис. 4.

Таким образом, основные характеристики вязкостных свойств исследованных полимеров находятся в простой зависимости от молекулярного веса. Этим же определяются и границы области текучего состояния, оцениваемые по релаксационному спектру, а также условия прекращения устойчивого течения, характеризуемые критической точкой срыва и перехода к вертикальным ветвям (рис. 2 и 3).

**Высокоэластичность ПБ.** Текущие полимерные системы способны к проявлению высокоэластических свойств, о чем можно судить, непосредственно измеряя обратимые (высокоэластические) деформации, либо по величине развивающихся нормальных напряжений  $\sigma$  в установившемся сдвиговом течении.

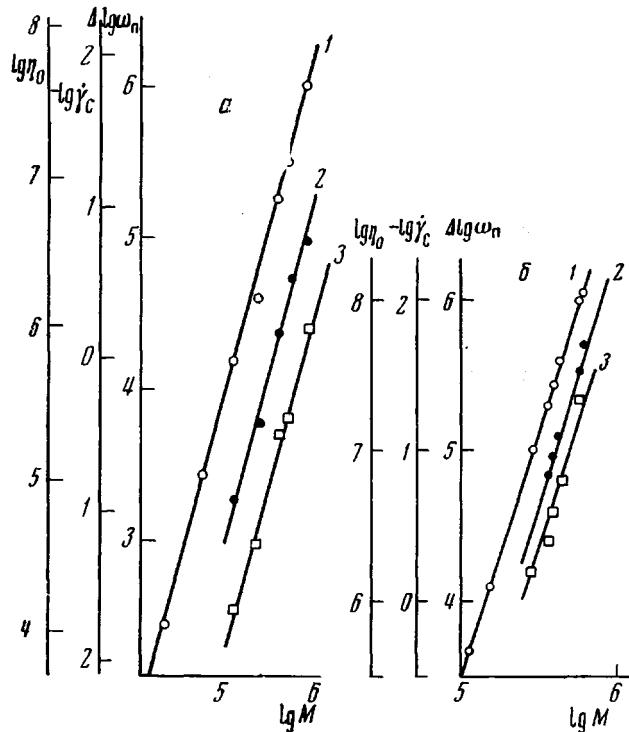


Рис. 4. Зависимость  $\eta_0$  (1),  $\dot{\gamma}_c$  (2) и  $\Delta \lg \omega_k$  (3) от молекулярного веса ПБ (а) и ПИ (б)

Соотношения между компонентами тензора напряжений в установившемся сдвиговом течении ПБ в целом такие же, как и других исследовавшихся полимерных систем (см., например [13, 14]). Важно также отметить, что, как и в ряде ранее исследовавшихся случаев, нормальные напряжения являются эффектом, квадратичным по отношению к касатель-

ным напряжениям (рис. 5), причем зависимость  $\sigma(\dot{\gamma})$  для всех исследованных образцов получается одной и той же. Это говорит о постоянстве модуля высокомодульности (в линейной области) для образцов с различными молекулярными весами. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 6, где даны как результаты прямого определения модуля высокомодульности  $G_0$  ПБ, так и его расчетов по известной [15] формуле

$$G_0 = \eta_0^2 / \zeta_0 = 2\tau^2 / \sigma, \quad (4)$$

где  $\zeta_0$  — начальный коэффициент нормальных напряжений, определяемый формулой

$$\zeta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \zeta = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma}{2\tau^2} \quad (5)$$

Из рис. 6 видно, что в линейной области при малых скоростях деформации результаты обеих серий измерений совпадают, хотя отклонение от линейности наблюдается уже при весьма низких скоростях сдвига.

Зависимость  $\zeta_0$  от молекулярного веса выражена очень сильно, так как, согласно формуле (4), имеет место следующее соотношение:

$$\zeta_0 = \eta_0^2 / G_0 = M^{7.0},$$

поскольку модуль высокомодульности  $G_0$  полимеров с узким МВР не зависит от молекулярного веса, если молекулярный вес достаточно велик. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости при  $22^\circ$  составляет  $1.5 - 2.0 \cdot 10^{-28}$  дин · сек $^2$  / см $^2$ .

Величина  $\zeta_0$  представляет собой второй момент релаксационного спектра

$$\zeta_0 = \int_0^{\theta_0^{\max}} H(\ln \theta) \theta^2 d \ln \theta \quad (6)$$

и, кроме того, в силу существования аналогии зависимостей  $\sigma(\dot{\gamma})$  и  $G'(\omega)$  в области низких значений  $\omega$  и  $\dot{\gamma}$ ,  $\zeta_0$  может определяться по углу наклона зависимости  $G'(\omega)$  в той области частот, где эта зависимость квадратична.

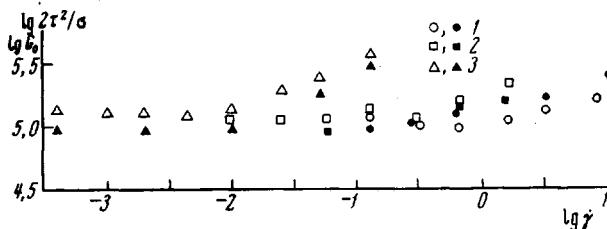
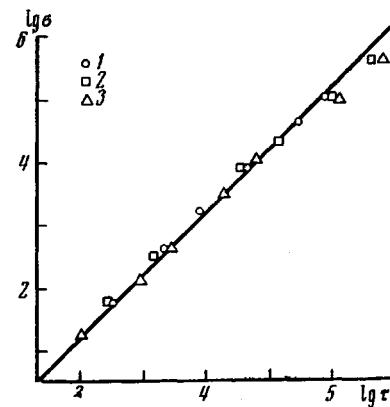


Рис. 5. Сопоставление нормальных и касательных напряжений, развивающихся при течении ПБ,  $22^\circ$

Таким приемом воспользовались, в частности, в [7]. Однако переход от плато высокомодульности к области частот, в которой  $G' \sim \omega^2$  растягивается на весьма широкую область частот, в связи с чем указанные методы оценки  $\zeta_0$  по результатам измерений релаксационного спектра



(формула (6)) или частотной зависимости динамического модуля, возможные в принципе, оказываются экспериментально затруднительными и сопряжены с возможностью больших ошибок. Поэтому в настоящей работе эти методы не использовали, и вообще к такому способу оценки  $\zeta_0$  и  $G_0$  следует относиться с осторожностью.

В этой связи заметим, что область частот, в которой выполняется линейное соотношение между  $G''$  и  $\omega$ , достигается экспериментально гораздо проще, чем область, в которой  $G' \sim \omega^2$ . С этим же связано и более сильное влияние скорости сдвига на коэффициент нормальных напряжений по сравнению с вязкостью.

**О неустойчивом течении полимеров.** Характерным для полимеров является эффект неустойчивого течения [16], связанный с их высокоэластичностью. При исследовании полимеров с узкими МВР в проведенных экспериментах было замечено два эффекта, которые можно трактовать как различные проявления неустойчивого течения — возникновение периодических искажений поверхности струи, усиливающиеся по мере возрастания скорости деформации, так что струя становится винтообразной, и явление срыва, показанное на рис. 2 и 3. Периодические искажения поверхности струи появляются у всех образцов при напряжениях  $\tau_c / 5$ . Наиболее резко выраженным проявлением неустойчивого течения исследованных полимеров является, несомненно, эффект срыва.

Природа этого эффекта связана с переходом полимера при высоких скоростях воздействия в вынужденное высокоэластическое состояние, в котором определяющую роль играет квазистабильная сетка флюктуационных связей, вследствие чего полимер становится неспособным к необратимым деформациям и ведет себя как спицкий каучук.

Прежде всего, приведем экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при  $\tau = \tau_c$  полимер перемещается по капилляру в режиме деформирования, в котором решающее значение приобретает пристенное скольжение. Подтверждением этого служат результаты измерений электризации струи, выдавливаемой из капилляра при различных давлениях. При давлениях, отвечающих напряжениям  $\tau$ , меньших критического  $\tau_c$ , никакой электризации струи обнаружить не удается. При  $\tau_c$  начинается накопление заряда. Скорость накопления заряда зависит от молекулярного веса полимера, причем при молекулярных весах, меньших  $6,75 \cdot 10^4$ , этот эффект исчезает.

Переход от течения к пристенному скольжению должен сопровождаться резким изменением профиля скоростей. Это было подтверждено прямыми измерениями [17], причем, если в области устойчивого течения скорость в данной точке капилляра оставалась неизменной во времени, при наступлении неустойчивого течения отмечались резкие колебания локальной скорости.

Наконец, еще одним подтверждением отсутствия адгезии полимера к стенке капилляра в области срыва являются результаты следующего опыта. Если при напряжениях  $\tau < \tau_c$  к выходящей струе приложить осевую нагрузку, то это никак не сказывается на давлении в объеме цилиндра вискозиметра; очевидно, прилагаемая осевая нагрузка воспринимается стенками капилляра, а через них — прибором. Если же повторить этот опыт при  $\tau \geq \tau_c$ , то приложению усилия отвечает мгновенная реакция в объеме материала в цилиндре — давление падает.

Существование разрывов на кривых течения было описано довольно давно для пластичных дисперсных систем [18] и позднее [19] для напыленных полимерных систем. В этом случае при некотором критическом напряжении разрушалась структурная сетка, образованная твердой фазой, и эффективная вязкость системы падала на многие порядки скачкообразно. Поэтому вертикальные ветви на зависимостях объемного расхода от давления были следствием реального разрыва на кривых течения, т. е. зависимости скоростей сдвига от напряжения.

Разрывы на кривых течения расплавов термопластов описывались довольно часто, начиная с работы [20], обычно для линейного полиэтилена, причем этот эффект трактовался как чисто механическое явление неоднозначности кривой течения [21]; физическая же природа этого явления оставалась невыясненной.

Наблюдаемый механизм явления не позволяет рассматривать данные, представленные на рис. 2 и 3 как кривые течения, ибо собственно течение происходит только в пределах нижних ветвей кривых. Координаты  $4Q / \pi R^3$  и  $\Delta PR / 2L$ , в которых построены рис. 2 и 3, могут отождествляться со скоростью сдвига и напряжением сдвига на стенке капилляра соответственно только в области истинного течения. Поэтому вертикальные ветви не связаны с падением вязкости в отличие от того, что известно для дисперсных систем, а обусловлены другим физическим механизмом.

Таким образом, отчетливо выявляются два механизма деформации полимеров: практически ньютоновское течение вплоть до напряжений  $\tau_c$  и режим деформирования, сопровождающийся скольжением при  $\tau \geq \tau_c$ . Как уже указывалось выше, эти два механизма деформации связаны с двумя физическими состояниями полимера — текучим и высокоэластическим, и переход из одного состояния в другое происходит при напряжении  $\tau_c$ , ибо возрастание напряжения приводит к повышению скорости деформации. Последнее же эквивалентно повышению частоты внешнего воздействия, что обуславливает увеличение жесткости системы до предела, отвечающего достижению плато высокоэластичности.

Для того, чтобы показать соответствие между переходом к вертикальным ветвям на рис. 2 и 3 и условием перехода из текучего состояния в высокоэластическое, сопоставим результаты исследования динамических свойств полимеров со значениями  $\dot{\gamma}_c$ . В качестве условия сравнения используем равенство скорости сдвига и круговой частоты  $\dot{\gamma} = \omega$  (подробнее об аналогии динамических свойств полимеров и напряжений, возникающих при установившемся сдвиговом течении, см. [12]).

На рис. 7 и в табл. 2 представлены результаты измерений динамических характеристик исследованных образцов в сопоставлении с данными по напряжениям, возникающим в установившемся течении. При этом в табл. 2 особое внимание уделено сопоставлению условий наступления срыва на кривых течения и характерных значений параметров, определяющих вязкоупругие свойства изученных образцов. Здесь могут быть установлены следующие соответствия. Прежде всего, существует для каждой серии полимеров разного молекулярного веса количественное соответствие между ходом частотной зависимости модуля потерь и зависимостью касательных напряжений от скорости сдвига, так что между  $\dot{\gamma}_c$  и частотой, отвечающей максимуму модуля потерь  $\omega_0 = \omega_{\text{смак}}$ , имеет место простое соответствие:  $\dot{\gamma}_c / \omega_0 \approx \text{const}$ ; константа равна для ПБ 0,32 и для ПИ 0,69. Это означает, что срыв происходит в области частот и скоростей сдвига, отвечающих переходу в высокоэластическое состояние, и количественно связан с характерной для каждого полимера релаксационной частотой в спектре. Последнее подтверждается (табл. 2) выполнением соотношения

$$\dot{\gamma}_c \theta_0 \approx \text{const},$$

где  $\theta_0$  — характерное значение времени релаксации, отвечающее максимуму релаксационного спектра при переходе от вязкотекущего к высокоэластическому состоянию полимера; при этом для ПБ указанное произведение близко к 0,32, а для ПИ — к 0,8.

Из рис. 1 и 2 также видно, что величина  $\tau_c$  во всех случаях для обеих исследованных серий полимеров близка к половине численного значения модуля упругости на плато высокоэластичности  $G_e$ , так что наступление срыва отвечает постоянству значения безразмерного параметра

$$\tau_c / G_e' \approx 0,4 - 0,5$$

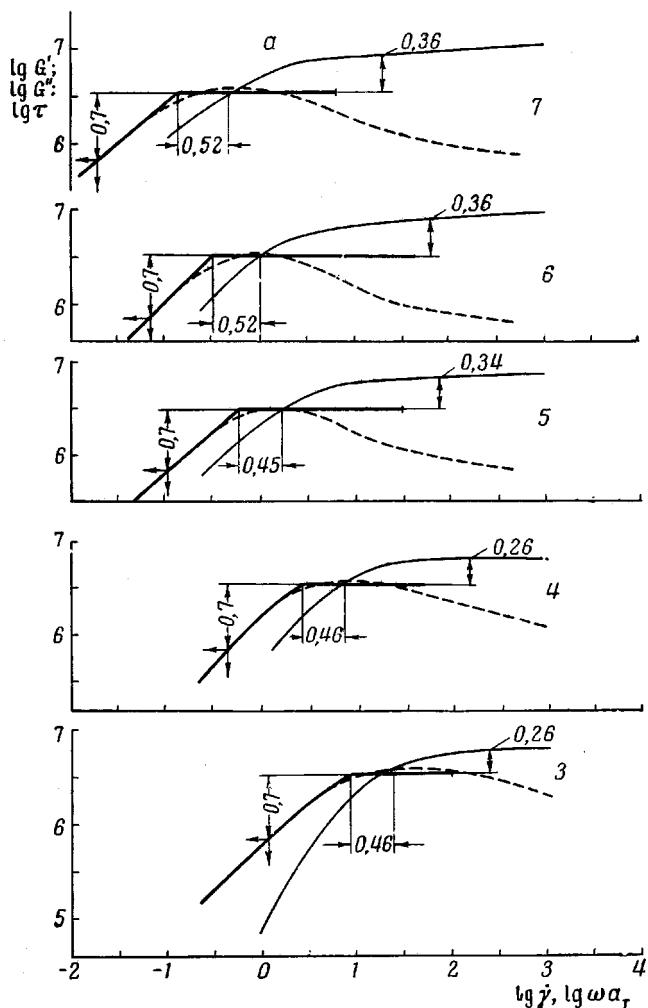


Рис. 7. Сопоставление касательных напряжений и компонент комплексного модуля вблизи критических условий деформирования для ПБ (а) и ПИ (б). Стрелки отвечают появление дефектности на поверхности экструдата

Таким образом, наступлению срыва на кривых течения отвечает определенное соотношение между вязкостными и эластическими свойствами материала. Это характеризуется, например, тем, что тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  при частоте  $\omega$ , равной  $\dot{\gamma}_c$ , для всех исследованных ПБ лежит в узком диапазоне значений,  $\sim 1,6-2,0$ , а для ПИ  $\sim 1,25-1,90$ .

Тот факт, что достижение срыва на кривых течения полимеров с различным молекулярным весом определяется соотношением вязкостных и эластических свойств материала, или определенным соотношением между скоростью внешнего воздействия и характерным временем релаксации [22], наиболее наглядно подтверждается путем сравнения значений  $\dot{\gamma}_c$  и  $\theta_0$  полимера. Последняя величина, согласно [13], определяется как отношение  $\xi_0$  к  $\eta$  или  $\eta_0$  к  $G_0$

$$\theta_0 = \frac{\xi_0}{\eta_0} = \frac{\eta_0}{G_0}$$

Тогда наступление срыва должно определяться условием  $\dot{\gamma}_c \theta_0 = \text{const}$ , поскольку условие постоянства соотношения между  $\dot{\gamma}_c$  и  $\theta_0$  отвечает подобию режимов течений полимеров одного гомологического ряда с раз-

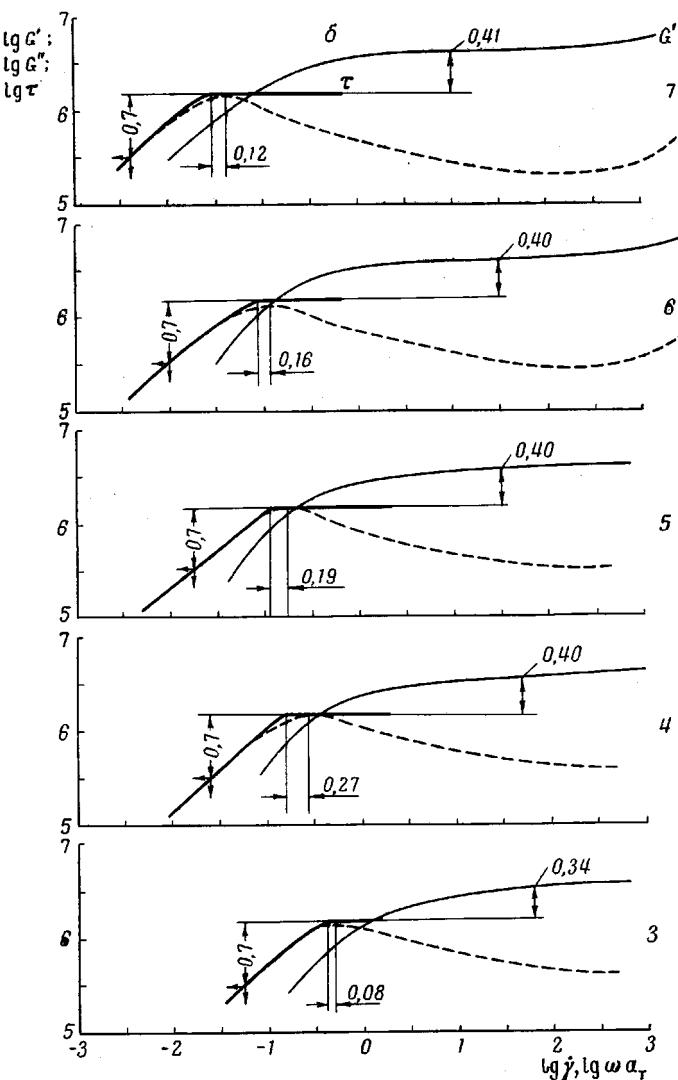


Рис. 7, б

личными вязкостями. Справедливость такого предположения подтверждается данными табл. 2, из которой следует, что в точке срыва для ПБ и ПИ  $\dot{\gamma}_c \theta_0 = 46 \pm 17$  и  $4,4 \pm 20\%$  соответственно. Этот вывод получен для гомологических рядов ПБ и ПИ и справедлив постольку, поскольку для характеристики релаксационного спектра полимеров и его изменения в условиях внешних воздействий различной интенсивности достаточно использовать одно значение  $\theta_0$ .

Таким образом, для обоих изученных полимергомологических рядов наступление неустойчивого режима течения в форме срыва потока и скачка объемного расхода проявляется аналогичным образом, что свидетельствует об общности рассматриваемого явления для разных полимеров. Как известно, эквивалентный эффект легко наблюдается и для других полимеров, например линейного полиэтилена. Общим для всех случаев является механизм срыва, состоящий в переходе в вынужденное высокоэластическое состояние. Однако численные значения рассмотренных выше констант зависят от природы полимерной цепи, что, по-видимому, связано с жесткостью. Лишь величина отношения  $\tau_c / G_e'$  сохраняет одно и то же значение

ние для различных полимеров и, следовательно, является безразмерным критерием, определяющим условия нарушения устойчивости течения разных по природе вязкоупругих жидкостей.

Образование разрывов на зависимости объемного расхода от давления, отвечающих переходу от течения к скольжению (или по природе явления — переходу из текучего в высокоэластическое состояние), наблюдается только при исследовании полимеров достаточно высоких молекулярных весов, составляющих для ПБ и ПИ величины не менее  $6,75 \cdot 10^4$  и  $\sim 1,6 \cdot 10^5$  соответственно. Эффект электризации струи также появляется для полимеров с молекулярными весами указанного порядка. Это подтверждает приведенную оценку характерного значения молекулярного веса, при котором становится возможным переход в высокоэластическое состояние при продавливании ПБ через капилляр для выбранных условий эксперимента.

Изложенные экспериментальные данные получены на капилляре с определенными геометрическими характеристиками. Между тем, рассматриваемое здесь явление небезразлично к относительной длине капилляра ( $L/D$  — отношение длины к диаметру), как это видно из рис. 8. Дело в том, что переход в высокоэластическое состояние определяется не только скоростью воздействия, но и величиной деформации (последнее хорошо видно, например, из результатов динамических измерений текучих полимеров при больших амплитудах деформации). Величина  $L/D$  отвечает средней деформации, которой подвергается образец, продавливаемый через капилляр.

В заключение этого раздела укажем возможную причину образования дефектов на поверхности струи, выходящей из капилляра, при напряжениях порядка  $\tau_c/5$ . Возможно, что физической причиной этого явления служит переход полимера из текучего в вынужденно-высокоэластическое

состояние, но происходящий непосредственно вблизи выходного сечения капилляра. Это может иметь место вследствие того, что в пристенных областях вблизи выхода из капилляра происходит концентрация напряжений по сравнению с рассчитанными для стационарного течения; поэтому при напряжениях в установившемся потоке порядка  $\tau_c/5$  на стенке капилляра вблизи выходного сечения истинные напряжения могут достичь существенно больших значений, порядка  $\tau_c$ , что и приводит к развитию периодической дефектности поверхности струи. Качественным подтверждением этого объяснения являются данные, полученные при рассмотрении потока ПБ по всей длине капилляра в поляризованном свете; эти данные убедительно говорят о сильной концентрации напряжений вблизи выходной кромки капилляра [23].

**Автоколебания при течении ПБ в капиллярах.** Рассмотренный механизм явления срыва в опытах, проводимых при постоянных давлениях, позволяет проанализировать более сложный процесс течения. Речь идет о создании постоянных скоростей  $v = \text{const}$  движения поршня в цилиндрическом резервуаре капиллярного вискозиметра. При этом средний объемный расход может превысить критическое значение, оцениваемое соотношением

$$Q_c = \frac{\pi R^3 \gamma}{4}$$

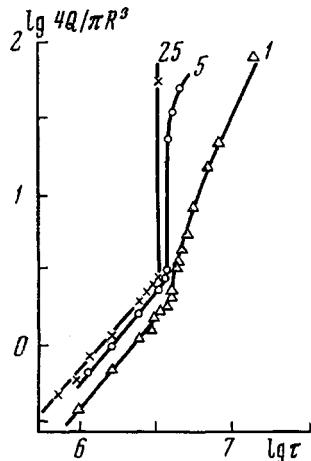


Рис. 8. Влияние относительной длины капилляра на условия достижения критического режима течения ПБ-4. Значения  $L/D$  капилляров указаны у кривых ( $D = 1 \text{ мм}$ )

стационарного течения. При этом средний объемный расход может превысить критическое значение, оцениваемое соотношением

или

$$v_c = \frac{Q_c}{\pi a^2} = \frac{R^3 \gamma_c}{4a^2} = \frac{\tau_c R^3}{4a^2 \eta}, \quad (7)$$

где  $a$  — радиус цилиндра.

Течение такого типа ранее исследовали в работах [24—26], где наблюдали периодические колебания давления, приписанные объемной сжимаемости полимера в цилиндре прибора и неоднозначности кривых течения. В этих работах подчеркивалась неэквивалентность механизма неустойчивости при заданном постоянном давлении, когда не происходит периодического изменения плотности, и при заданной постоянной скорости движения поршня. Можно, однако, предположить, что в действительности в

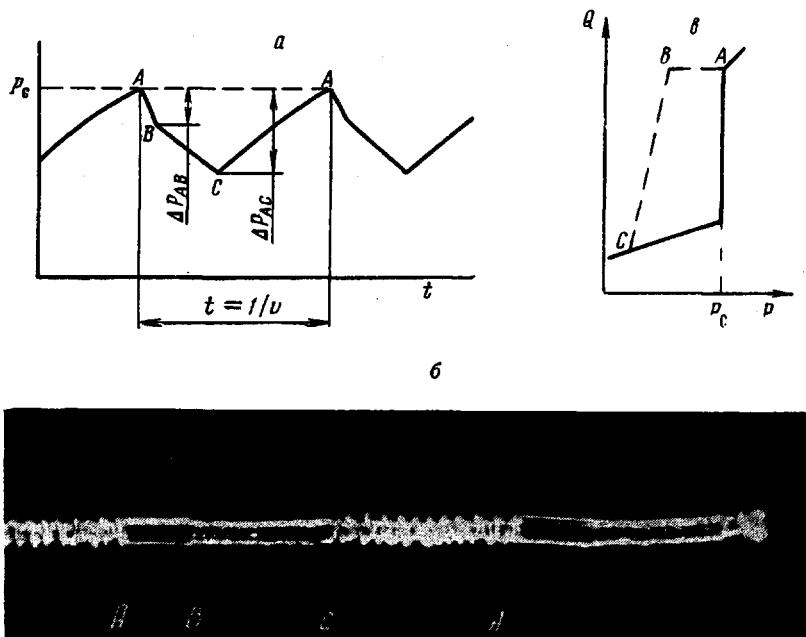


Рис. 9. Изменение объемного расхода и давления в режиме автоколебаний при  $v = \text{const}$  ( $v > v_c$ ):

а — типичная диаграмма изменения давления во времени при автоколебаниях;  
б — изменение формы экструдата в одном цикле автоколебаний; в — изменение расхода и давления  $P(Q)$  в цикле автоколебаний

обоих случаях определяющую роль в возникновении неустойчивости играет эффект перехода полимера в высокоэластическое состояние. В зависимости от конкретной схемы деформирования наблюдаемый характер развития неустойчивости может быть различным; в частности, в режиме  $v = \text{const}$  при  $v > v_c$  указанный переход приводит к возникновению автоколебаний, вполне подобных описанным в работах [24, 25].

Типичный характер изменения давления в течение цикла и отвечающее этому изменение внешнего вида выдавливаемой струи показаны на рис. 9. Это явление ниже иллюстрируется на примере экспериментальных данных, относящихся к образцу ПБ-6.

Явление автоколебаний возникает при скоростях  $v_c$ , определяемых соотношением (7). Верхняя критическая скорость  $v_{\max}$ , при которой еще возможны автоколебания, отвечает отклонению экспериментальных точек от вертикали на рис. 2, так что область скоростей, в которой возможно это явление, связана с протяженностью вертикального участка на кривых рис. 2. При этом верхнее и нижнее значения объемного расхода при коле-

баниях строго отвечают верхней и нижней точкам в области срыва при  $\tau = \tau_c$ , что и ограничивает область автоколебаний.

Развитие автоколебаний осуществляется следующим образом. Пока давление меньше, чем  $P_c = 2L\tau_c/R$ , происходит устойчивое истечение полимера при постоянном давлении. При  $v \geq v_c$  наблюдаются автоколебания, цикл которых состоит из трех отчетливо различных участков (рис. 9, а). В области, соответствующей возрастанию давления до величины, равной  $P_c$ , наблюдается устойчивое истечение, аналогичное тому, что происходит при  $\tau < \tau_c$  в экспериментах при постоянном давлении. Точка А отвечает критическому давлению  $P_c$ . В момент достижения этого давления объемный расход резко возрастает до значения, отвечающего верхней точке вертикальной ветви кривой, и из капилляра с большой скоростью выбрасывается участок струи с гладкой поверхностью (участок AB на рис. 9, б). Объем этого участка струи соответствует объему капилляра. Этому отвечает резкое падение давления на участке AB (рис. 9, а). Затем в области относительно медленно падающего давления BC из капилляра выдавливается струя с искаженной поверхностью, характерной для области за разрывом при очень больших давлениях.

Некоторые закономерности рассматриваемого явления показаны на рис. 10 в виде зависимостей величин скачков давления и частот колебаний

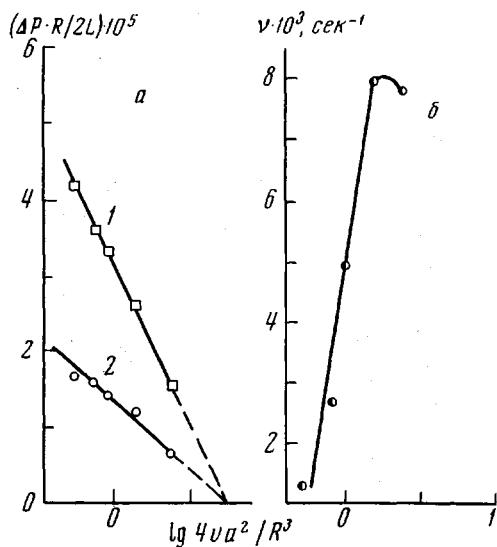


Рис. 10. Влияние заданной скорости  $v = \text{const}$  на величину  $\Delta P_{AC}$  (1) и  $\Delta P_{AB}$  (2) (а) и частоту колебаний давления  $u$  (б) при течении ПБ-6 в режиме автоколебаний ( $v > v_c$ ) при  $22^\circ$

так же, как и полный скачок давления на участке  $AC$ , хотя соотношение между этими величинами практически не изменяется (рис. 10, а).

Соответствие наблюдаемых зависимостей  $P - Q$  в режимах установившегося течения при задании  $v = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  и приведенное выше объяснение тех явлений, которые развиваются в режимах  $v = \text{const}$ , позволяют утверждать, что выбрасывание гладкого участка струи полимера из капилляра при  $P = P_c$  объясняется его переходом в этих условиях деформирования в высокоэластическое состояние.

В этом смысле природа неустойчивого течения в обоих случаях совершенно одинакова. Дополнительный эффект, возникающий при задании режима  $v = \text{const}$ , состоит в объемном сжатии полимера, как это обсуж-

ний от задаваемой скорости движения поршня в резервуаре вискозиметра  $v$ . Ось абсцисс на этом рисунке — средненеинтегральная скорость сдвига, рассчитываемая по  $v$ .

При увеличении скорости от  $v_{\min}$  до  $v_{\max}$  длина гладкой части струи не изменяется, а длина участка  $CA$  с периодическими искажениями формы струи уменьшается, сменяясь областью нерегулярных колебаний  $BC$ , пока при скорости  $v \geq v_{\max}$  полностью не исчезают гладкий участок струи и участок с периодическими искажениями формы. Этому отвечает прекращение автоколебаний и выдавливание искаженной струи при практически постоянном давлении. При этом по мере повышения среднего (задаваемого) объемного расхода величина скачка давления, отвечающего участку  $AB$ , уменьшается на участке  $AC$ , хотя соотно-

далось в работах [24—26]. Сочетание этих двух эффектов приводит к наблюдаемому явлению автоколебаний.

Исходя из известных параметров кривой течения, полученной в режиме заданных давлений (рис. 2), можно провести полуколичественную оценку характерных параметров автоколебательного режима экструзии в режиме  $v = \text{const}$ .

Пусть в области установившегося течения зависимость объемного расхода от давления в нижней части кривой течения описывается линейной функцией  $P = k \cdot Q$ , где  $k$  — коэффициент, пропорциональный вязкости. Кроме того, известно критическое давление  $P_c$  и граничные значения расхода, относящиеся к нижней и верхней точкам разрыва. Тогда по известному объему загрузки в резервуаре  $W$  и заданным геометрическим

Таблица 2

Критические условия, определяющие срыв  
( $\lg \tau_c$  для ПБ равен 6,55, для ПИ, начиная с ПИ-3, —6,18)

Поли- мер	$\lg \eta_0$	$\frac{\lg \zeta_c}{\lg G_e} = \frac{\eta_0}{\eta_c} \frac{G_e}{G_c}$	$\lg G_0$	$\frac{\lg \theta_0}{\lg G_e} = \frac{\eta_0}{\eta_c} \frac{G_e}{G_c}$	$\lg \dot{\gamma}_c$	$\lg \omega_0$	$\lg \theta_0$	$\lg \frac{\dot{\gamma}_c}{\omega_0}$	$\lg (\dot{\gamma}_c \theta_0)$	$\lg (\dot{\gamma}_c \theta_0)$	$\lg G_e'$	$\tau_c/G_e'$
ПБ-3	5,8	6,6	5,0*	0,8	0,93	1,4	-1,45	-0,47	-0,52	1,73	6,82	0,54
ПБ-4	6,2	7,4	5,0	1,2	0,45	0,9	-0,85	-0,45	-0,4	1,65	6,82	0,54
ПБ-5	6,85	8,7	5,0	1,85	-0,18	0,24	-0,3	-0,42	-0,48	1,67	6,89	0,46
ПБ-6	7,10	9,2	5,0	2,1	-0,52	0	0,0	-0,52	-0,52	1,58	6,94	0,41
ПБ-7	7,53	10	5,0	2,53	-0,88	-0,3	0,4	-0,58	-0,48	1,65	6,99	0,37
ПИ-1	5,68	5,58	5,78	-0,10	—	—	—	—	—	—	—	—
ПИ-2	6,10	6,20	6,00	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—
ПИ-3	7,00	8,00	6,00	1,0	-0,40	-0,32	0,3	-0,08	-0,10	0,6	6,54	0,44
ПИ-4	7,30	—	—	—	-0,83	-0,56	0,6	-0,27	-0,23	—	6,56	0,42
ПИ-5	7,45	9,12	5,78	1,67	-0,96	-0,77	0,8	-0,19	-0,16	0,71	6,59	0,39
ПИ-6	7,60	9,42	5,78	1,82	-1,10	-0,94	1,0	-0,16	-0,10	0,71	6,60	0,39
ПИ-7	8,00	—	—	—	-1,52	-1,40	1,55	-0,12	-0,03	—	6,60	0,38
ПИ-8	8,04	10,30	5,78	2,26	-1,70	—	—	—	0,56	—	—	—

\* Усредненное значение для ряда образцов.

размерам капилляра, радиусу  $R$  и длине  $L$  легко находится время, за которое из капилляра выбрасывается участок экструдата  $AB$

$$t_{AB} = \frac{\pi R^2 L}{Q_A},$$

где  $Q_A$  — расход, отвечающий верхней точке разрыва на рис. 9,  $a$ . Согласно этой формуле,  $t_{AB}$  в наших опытах должно быть порядка 8 сек.; экспериментально наблюдается значение  $t_{AB}$  порядка 6—7 сек. Из тех же соображений вычислим падение давления на участке  $AB$

$$\Delta P_{AB} = \frac{\pi R^2 L}{W\beta}$$

Здесь  $\beta$  — коэффициент объемной сжимаемости, для ПБ по порядку величины близкий к  $10^{-4} \text{ см}^2/\text{kГ}$ . Согласно записанной формуле,  $\Delta P_{AB}$  составляет величину порядка  $20 \text{ кГ/см}^2$ , что несколько выше наблюдавшихся значений  $\Delta P_{AB}$ . Различие, очевидно, связано с тем, что падение давления происходит не мгновенно, а за время  $t_{AB}$  оно успевает частично повыситься из-за движения поршня.

Для расчета значений  $t_{BC}$  и  $\Delta P_{BC}$ , а также величины давления  $P_c$ , отвечающего нижней точке цикла, составляется следующая система

уравнений, описывающая петлю на рис. 9, в

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{W\beta} (v\pi a^2 - Q) dt = dp \\ Q = \frac{Q_A - Q_C}{\Delta P_{BC}} (P - P_C) \\ \Delta P_{BC} = P_C - P_C - \Delta P_{AB} \end{array} \right.$$

Первое из записанных уравнений описывает падающую ветвь гистерезисной петли, второе — то же, но из чисто геометрических соображений, причем  $P_C = kQ_C$ , а третье — выражает очевидное соотношение между рассматриваемыми значениями давления.

Интегрируя первое из записанных уравнений между точками  $B$  и  $C$ , после подстановки в него выражения для  $Q$  из второго уравнения, а также известных из кривой течения данных находим  $t_{BC}$ . Расхождение между рассчитанным и экспериментально измеренным значением  $t_{BC}$  не превышает двухкратного, что следует считать удовлетворительным для оценочных расчетов. Величина  $P_C$ , получаемая по расчету, составляет  $60 \text{ кГ/см}^2$ , тогда как для рассматриваемого режима деформирования экспериментально наблюдаются значения  $P_C$  порядка  $70-72 \text{ кГ/см}^2$ .

Таким образом, предложенная схема расчета параметров автоколебательного режима выдавливания полимера из капилляра при задании  $v = \text{const}$  позволяет правильно оценить перепады давления и расходы по кривой течения, измеренной в условиях постоянных давлений. Это показывает, что автоколебательный режим истечения является частным случаем проявления эффекта перехода полимера из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние при критической скорости деформации.

**Реологические свойства и молекулярные характеристики полимеров.** Измерения вязкоупругих характеристик ПБ и ПИ различных молекулярных весов с узкими МВР позволяют оценить некоторые молекулярные параметры.

Наиболее распространенное представление о структуре полимеров связано с моделью полимера в виде пространственной флюктуационной сетки «зациплений» [27]. Она возникает по достижении критического молекулярного веса  $M_k$ , характерного для каждого полимергомологического ряда. Для ПБ рассматриваемого строения  $M_k$ , определенный по изменению характера зависимости вязкости от молекулярного веса, согласно [28], составляет 5600, а для ПИ, согласно [29], — 14 000.

Другой характерный параметр  $M_e$  может быть оценен по высоте плато высокоэластичности на зависимости  $G'(\omega)$ . Если соответствующее значение модуля равно  $G'_e$ , то величина  $M_e$ , называемая молекулярным весом отрезка цепи между соседними зациплениями, определяется по формуле

$$M_e = \frac{\rho R T}{G'_e}, \quad (8)$$

где  $\rho$  — плотность,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Эта формула получена для резин со стабильной сеткой химических связей, и возможность ее перенесения на текучие полимерные системы является дискуссионной. Форма соотношения (8) вытекает, прежде всего, из соображений размерности и справедлива только с точностью до заранее не определенной константы. Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 1), величина  $G'_e$  для ПБ составляет  $(6,3-10) \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$  и соответственно  $M_e = 2150-3450$ , а для ПИ  $G'_e = 3,5 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$  и  $M_e = 7000$ . Отсюда получается, что у обоих полимеров  $M_k \approx 2 M_e$ . Это отвечает общей оценке соотношения между  $M_e$  и  $M_k$  в работах [30, 31] для различных полимеров и согласуется с теоретическими предсказаниями работы [32].

Величина  $G_0$ , найденная в настоящей работе прямymi методами, отвечает гораздо большему значению величины сегмента, если рассчитывать ее по той же формуле (8).

Действительно, например, в случае ПБ  $G_0 \approx 1 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>; этому отвечает величина молекулярного веса, превышающего  $M_k$  в 50 раз.

Если принять во внимание сделанное выше замечание в отношении того, что формула (8) справедлива только до константы, то можно следующим образом определить связь между величинами модулей  $G_0$  и  $G_e'$  и значением  $M_k$  ПБ.

$$M_k = \frac{2\rho RT}{G_e'} = \frac{\rho RT}{50G_0}$$

Соотношение между максимальным значением модуля потерь  $G''_{\max}$  и величиной  $G_e'$ , согласно [33], имеет вид  $G''_{\max} = 0,207 G_e'$ . В действительности, согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 1, коэффициент в этом соотношении имеет другое численное значение, а именно:  $G''_{\max} \approx 0,4 G_e'$ . Отсюда следует, что  $M_k \approx 0,8 \rho RT / G''_{\max}$ .

Это позволяет использовать значение  $G''_{\max}$  для расчета основной молекулярной характеристики цепи — величины  $M_k$  — с той же точностью и достоверностью как и значения  $G_e'$  и  $G_0$ .

Как следует из рассмотрения кривых течения полимеров различного молекулярного веса (рис. 3 и 4), явление срыва становится возможным лишь по достижении определенного значения молекулярного веса. Приняв за основную характеристику молекулярной цепи величину  $M_k$ , можно найти, что переход из текущего в высокоэластическое состояние в описанных выше экспериментах осуществляется для ПБ и для ПИ при  $M > (10-12) M_k$  и критерием этого явления для монодисперсных полимеров служат отношения  $\tau_c / G_e' \approx 0,4-0,5$  или  $\tau_c / G''_{\max} \approx 1$ .

### Выводы

1. На примере полибутадиенов и полизопренов, полученных анионной полимеризацией, определены основные особенности реологических свойств линейных полимеров узкого молекулярно-весового распределения в широком диапазоне молекулярных весов и параметров деформирования. Измерения выполняли методами капиллярной и ротационной реометрии, а также при циклическом деформировании с малыми амплитудами.

2. Установлено, что при увеличении скоростей и напряжений сдвига, когда полимеры переходят в вынужденное высокоэластическое состояние, невозможно реализовать установившееся течение. Переход в вынужденное высокоэластическое состояние происходит при критических напряжениях, практически независящих от температуры и молекулярных весов в области их высоких значений. Критические скорости сдвига связаны обратной зависимостью с наибольшей ньютоновской вязкостью. При напряжениях и скоростях сдвига ниже критических полимеры текут как ньютоновские жидкости. При достижении критических напряжений и скоростей сдвига наблюдается эффект срыва и объемные расходы из капилляров возрастают в сотни раз.

3. Найдена связь между режимами срыва и появлением неустойчивого течения (эластической турбулентностью). Предложена система безразмерных критериев, связывающих критические параметры деформирования с характеристиками вязкоупругих свойств исследованных полимеров.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиеva АН СССР

Поступила в редакцию  
20 IV 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Дзюра, Ю. Г. Яновский, Заводск. лаб., 35, 1485, 1969.
2. Г. В. Виноградов, Е. А. Дзюра, А. Я. Малкин, Инженерно-физический ж., 18, 965, 1970.

3. W. Mesk at, O. Rosenberg, Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, 1956, p. 278.
4. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. И. Исаев, Ижигерно-физический ж., 19, 377, 1971.
5. А. И. Исаев, Ю. Г. Яновский, Заводск. лаб., 36, 120, 1970.
6. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Заводск. лаб., 31, 115, 1965.
7. S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 109, 1970.
8. S. Onogi, T. Masuda, Kogé kagaku dōsashi, 73, 1255, 1970.
9. J. L. den Otter, Rheol. Acta, 8, 355, 1969.
10. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
11. G. C. Verger, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.
12. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, В. Ф. Шумский, Е. А. Дзюра, Механика полимеров, 1969, 164.
13. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Высокомолек. соед., A13, 2793, 1971.
14. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., A10, 2672, 1968; A11, 663, 1969; Rheol. Acta, 9, 155, 1970.
15. А. Я. Малкин, Rheol. Acta, 7, 553, 1969.
16. А. Я. Малкин, А. И. Леонов, Сб. Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 98.
17. О. Бартош, V Симпозиум по реологии полимеров, Москва, 1970.
18. В. П. Павлов, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 28, 424, 1966.
19. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, О. Ю. Сабсай, Н. Е. Николаева, Сб. Проблема тепло- и массопереноса, изд-во «Энергия», 1970, стр. 222.
20. E. B. Bagley, J. M. Cabott, D. C. West, J. Appl. Phys., 29, 109, 1958.
21. J. P. Tordella, J. Appl. Polymer Sci., 7, 215, 1963; in Rheology Theory and Applications, ed. F. Eirich, v. 5, N. Y., 1969, p. 57.
22. А. Я. Малкин, А. И. Леонов, Докл. АН СССР, 151, 380, 1963.
23. Б. Бойко, Н. И. Инсарова, VI Симпозиум по реологии полимеров, Москва, 1971.
24. J. M. Lupton, Chem. Engng Progr., 60, 17, 1964; J. M. Lupton, J. W. Register, J. Polymer Sci., 5, 235, 1965.
25. R. W. Myerholtz, J. Appl. Polymer Sci., 11, 687, 1967.
26. А. В. Каракин, А. И. Леонов, Прикл. механ. и техн. физика, 1968, № 3, 110.
27. R. S. Porter, J. F. Johnson, Chem. Revs., 66, 1, 1966; R. S. Porter, W. J. MacKnight, J. F. Johnson, Rubber Chem. and Technol., 41, 1, 1968.
28. J. T. Gruver, G. Kraus, J. Polymer Sci., A2, 797, 1964.
29. L. J. Fetters, J. Res. Natl. Bur. Standards, A69, 145, 1965.
30. А. Я. Малкин, Е. А. Дзюра, Г. В. Виноградов, Докл. АН СССР, 188, 1328, 1969.
31. R. S. Porter, J. F. Johnson, Rheol. Acta, 7, 332, 1968.
32. F. Bueche, Physical Properties of Polymers, N. Y., 1962.
33. R. S. Marvin, H. Oser, J. Res. Natl. Bur. Standards, B66, 171, 1962; B67, 87, 1963.

#### VISCOELASTIC PROPERTIES AND FLOW OF POLYBUTADIENES AND POLYISOPRENES

*G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovskii, E. K. Borisenkova,  
B. V. Yarlykov, G. V. Berezhnaya, V. P. Shatalov,  
V. G. Shalganova, V. P. Yudin*

##### Summary

The frequency dependences of the components of the complex shear modulus and the dependence of the flow rates on the pressure have been measured for polybutadienes (PB) and polyisoprenes (PI) with molecular weights  $3.8 \times 10^4 = 5.8 \times 10^5$  and  $1.06 \times 10^5 - 6.02 \times 10^5$ , respectively, having narrow molecular weight distributions at small amplitudes of harmonic vibrations in the case of their flow through a capillary at constant pressures and speed of motion of the plunger ejecting polymer from the capillary. The phenomena of the jumpwise increase in the flow rate and of the self-oscillating mode of flow on reaching the critical deformation rates have been examined in detail. These phenomena have been found to be due to a forced transition of PB and PI from the state of flow to the high-elastic state occurring at increased deformation rates. In this connection, a suggestion is made that PB and PI with a narrow molecular weight distribution upon transition at high deformation rates into the high-elastic state behave in some respects as cross-linked polymers which are unable to flow. Expressions have been deduced relating the viscoelastic characteristics measured under dynamic conditions to the parameters controlling the critical flow regime and to the molecular weights of PB and PI.